

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-145839

(43)Date of publication of application : 27.05.1994

(51)Int.Cl.

C22C 1/05

(21)Application number : 04-305240

(71)Applicant : TOKYO TUNGSTEN CO LTD

(22)Date of filing : 16.11.1992

(72)Inventor : IGARASHI TADASHI

(54) OXIDE DISPERSED ALLOY, METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an oxide dispersed alloy allowing the oxide to well exhibit its function and minimizing embrittlement due to the dispersion of the oxide in a high m.p. metal and to provide a method for producing the oxide dispersed alloy in a simple and economical process.

CONSTITUTION: A compact contg. a high m.p. metal and oxide of a rare earth element is sintered under such temp. gradient that part of the compact is heated to the m.p. of the oxide or above and the objective oxide dispersed alloy is produced. This alloy has an inclined compsn. in which the oxide content of the surface layer part is higher than that of the central part by at least 10%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.09.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPIC,

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-145839

(43) 公開日 平成6年(1994)5月27日

(51) Int.Cl.⁵

C 2 2 C 1/05

識別記号

J

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全4頁)

(21) 出願番号 特願平4-305240

(22) 出願日 平成4年(1992)11月16日

(71) 出願人 000220103

東京タングステン株式会社

東京都千代田区鍛冶町2丁目6番1号

(72) 発明者 五十嵐 肇

富山県富山市岩瀬古志町2番地 東京タ

ングステン株式会社富山製作所内

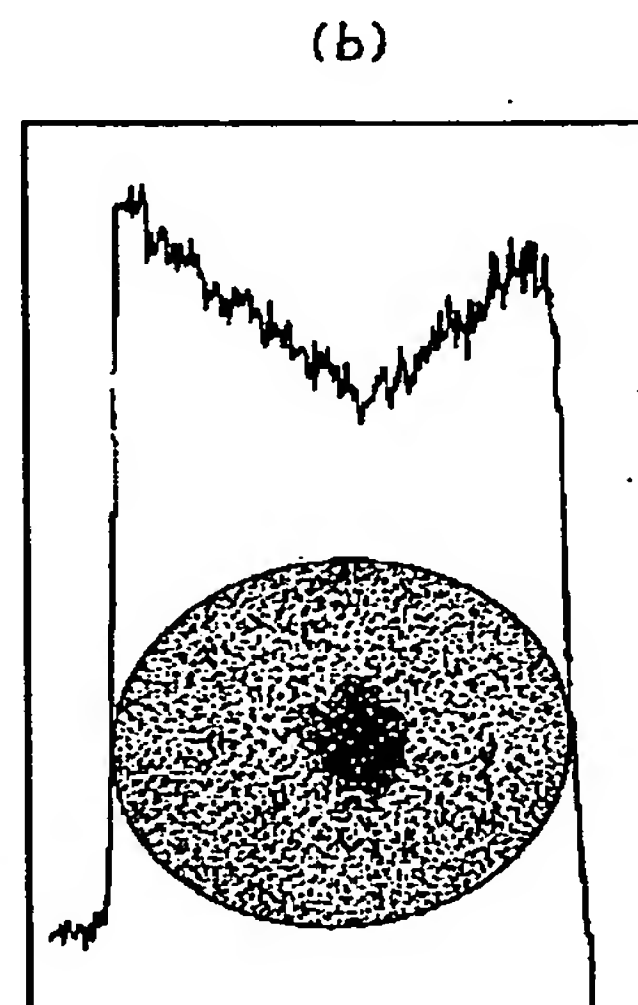
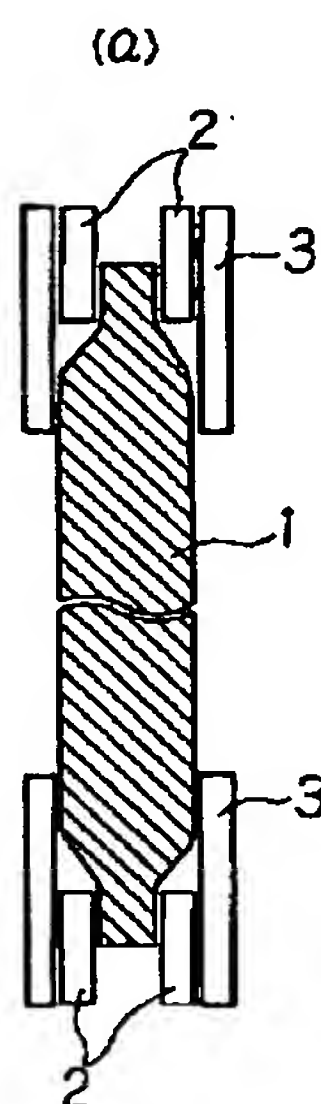
(74) 代理人 弁理士 後藤 洋介 (外2名)

(54) 【発明の名称】 酸化物分散型合金、その製造方法、及びその製造装置

(57) 【要約】

【目的】 酸化物分散型高融点金属に関し、酸化物の機能を十分に発揮させると同時に、酸化物の分散による脆化を最小限にした酸化物分散型合金を提供し、この酸化物分散型合金材料の工程が単純で経済的な製造方法を提供すること。

【構成】 酸化物分散型合金は、希土類酸化物が表層部の含有量が中心部の含有量よりも少なくとも10%多い傾斜組成を有している。この酸化物分散型合金は、高融点金属と希土類酸化物とを含有した被焼結物の一部が、前記酸化物の融点以上となるような温度勾配下で焼結することによって製造される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 含有される金属の焼結温度よりも融点の低い酸化物を含有した合金において、前記酸化物は、表層部の含有量が中心部の含有量よりも少なくとも10%多い傾斜組成を有することを特徴とする酸化物分散型合金。

【請求項2】 金属と当該金属の焼結温度よりも融点の低い酸化物とを含有した被焼結物の一部が、前記酸化物の融点以上となるような温度勾配下で焼結して、前記被焼結物の一部から他の部分へ前記酸化物の含有量が連続的に増加するような傾斜組成を持つように分散させることを特徴とする酸化物分散型合金の製造方法。

【請求項3】 被焼結体の一部を加熱する第1加熱手段と、前記被焼結体の少なくとも他の一部を高くとも前記第1加熱手段と等しい温度で加熱する第2加熱手段とを備え、前記被焼結体の一部と他部との間に温度勾配を形成して前記被焼結体を焼結することを特徴とする酸化物分散型合金の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸化物分散型合金及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、酸化物分散による強化が各種金属材料に応用されているが、WやMoなどの高融点金属の場合、酸化物の分散は主に再結晶粒の制御や、電子放出特性の付与などのために行なわれている。

【0003】従来における酸化物を分散した高融点金属材料（以下、酸化物分散型高融点金属と呼ぶ）を製造するには、粉末冶金法が広く用いられている。この粉末冶金法において、酸化物分散型高融点金属を得るには、組成の異なる粉末を連続的に供給堆積させ加圧成形したり、組成の異なる圧粉体を積層して焼結固化する方法が知られている（渡辺 龍三、川崎 亮；「粉末冶金法による傾斜機能材料の開発」、粉体及び粉末冶金、第39巻第4号第279頁～第286頁、1992年4月、参照）。

【0004】一方、電子放出特性に優れた酸化物分散型高融点金属として、ThO₂分散W合金が古くから知られている。このThO₂分散W合金は、炭化性雰囲気中で活性化処理を行なって、W合金の数原子程度の厚みを有する表面層にThを濃縮することによって、電子放出特性の向上を図っている。

【0005】このような電子放出特性を発揮させることを主目的とする材料の力学的性質に関しては、例えば、Ni基耐熱合金におけるような強度向上への期待よりも製造工程あるいは製品における脆化の回避が重要となっている。

【0006】このためには、図3に模式的に示すように、電子放出特性を有する酸化物が機能を分担する領

域、したがって酸化物含有量が多いことが望ましい領域51と、酸化物による脆化を最小限にする必要のある領域、即ち、酸化物含有量が少ないことが望ましい領域52とで構成され、しかも、二つの領域51、52の物理的力学的性質の違いによって、剥離などが生じ易い界面を形成しない材料が望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の前者の方法では、平板あるいは単純な形状の焼結部品の製造には適しているが、線材のような径方向に組成分布を有する長尺材料あるいは複雑形状部品の製造は著しく困難である。

【0008】一方、従来の後者の方法では、活性化処理による分散物の濃縮層はたかだか数原子の厚みを有する層程度であり、高温における長時間使用によって材料の消耗が避けられない用途には適していない。

【0009】そこで、本発明の一技術的課題は、上記の要請に応える酸化物分散型高融点金属に関し、酸化物の機能を十分に発揮させると同時に、酸化物の分散による脆化を最小限にした酸化物分散型合金を提供することにある。

【0010】また、本発明の他の技術的課題は、上記酸化物分散型合金の工程が単純で経済的な製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、酸化物分散型高融点金属の焼結において、熔融酸化物が低温側に移動することを見出し、本発明を完成したものである。

【0012】具体的には、本発明では、焼結温度より低い融点の酸化物を混合した高融点金属圧粉体の焼結において、圧粉体中に酸化物の融点より高い温度でかつ温度勾配があると、焼結にともなう収縮量の違いおよび連結空孔中の毛細管現象によって、熔融した酸化物は収縮量の低い領域すなわち焼結温度の低い領域に押し出され、焼結完了後は酸化物含有量に分布を生じさせるものである。

【0013】本発明によれば、含有される金属の焼結温度よりも融点の低い酸化物を含有した合金において、前記酸化物は、表層部の含有量が中心部の含有量よりも少なくとも10%多い傾斜組成を有することを特徴とする。

【0014】ここで、本発明において、前記金属は、W、Mo、Ta、Nb等の高融点金属であることが好ましく、特に前記高融点金属はWであることがより好ましい。

【0015】更に、本発明においては、前記酸化物は、希土類酸化物であることが好ましく、特にCeO₂、Y₂O₃及びLa₂O₃のうちの少なくとも1種類であることが最も好ましい。

【0016】また、本発明によれば、金属と酸化物とを含有した被焼結物の一部が、前記酸化物の融点以上となるような温度勾配下で焼結して、前記被焼結物の一部から他の部分へ前記酸化物の含有量が連続的に増加するような傾斜組成を持つように分散することを特徴とする酸化物分散型合金の製造方法が得られる。ここで、本発明において、水素気流中で直接通電焼結すると、水素の高い熱伝導度により焼結体表面層の熱が奪われるため、被焼結体中の温度勾配形成を助長できるので、水素を含む雰囲気中で行われることが好ましい。

【0017】したがって、本発明の酸化物分散型合金の製造方法においては、長尺材料の焼結過程において、少なくとも焼結初期の一定時間、中心部が周辺部より高温になるように温度勾配を付けることにより、周辺部の酸化物含有量を中心部より高くすることができる。

【0018】また、本発明の酸化物分散型合金の製造方法においては、組成の異なる粉末を連続的に供給堆積させ圧縮成形したり、組成の異なる圧粉体を積層し、焼結固化する方法では形成困難な径方向に含有量分布を有する長尺材を容易に製造することができる。

【0019】また、本発明では、被焼結体の一部を加熱する第1加熱手段と、前記被焼結体の少なくとも他の一部を高くとも前記第1加熱手段と等しい温度で加熱する第2加熱手段とを備え、前記被焼結体の一部と他部との間に温度勾配を形成して前記被焼結体を焼結することを特徴とする酸化物分散型合金の製造装置が得られる。

【0020】ここで、本発明において、第1加熱手段及び第2加熱手段は、被焼結体に直接通電して加熱する装置、雰囲気炉加熱装置又は、これらの組み合わせでも良く、要するに、第1加熱手段と第2加熱手段との間に、例えば、棒状被焼結体の表層部と中心部との間に温度勾配が形成されるものであれば良い。

【0021】このように、本発明においては、酸化物含有量に勾配のある長尺焼結体をスエージ、線引きなどの塑性加工することにより、酸化物含有量が傾斜した線材やフィラメントを製造することができる。

【0022】また、本発明の酸化物分散型合金の製造方法においては、活性化処理による特定成分の数原子層程度の濃縮とは異なり、数百 μm の濃縮層を形成することも可能であり、細線の場合、線径の1/4程度の範囲の酸化物含有量を中心部に比べ多くすることも可能である。また、表層への酸化物の濃縮のみならず、中心部の酸化物含有量を積極的に低減し、材料の脆化を最小限にできることに利点があり、従来の活性化処理とは本質的に異なるものである。

【0023】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照して説明する。

【0024】本発明による酸化物分散型合金は、線材、板材、及びブロックを含むが、これらの製造法について

説明する。

【0025】（実施例1）線材へ酸化物を分散する典型的な方法である機械的混合法によって、W線材に CeO_2 を分散する例を実施例1として説明する。

【0026】図1(a)は、本発明の実施例1に係る酸化物分散型合金の製造装置を示す図である。図1(a)に示すように、成形体1を二重のクランプ機構2および3を有する直接通電焼結装置に装着し、第1段階としてクランプ2を用いて通電加熱する。この段階での焼結の10 目的は成形体中に温度勾配を形成することにある。この段階では中心部が最高温度に加熱され、 CeO_2 が溶融すると同時にWの収縮が生じ、 CeO_2 は中心部から押し出される。この焼結体全体を緻密化するために、必要により第2段階としてクランプ3を用いて通電焼結する。第2段階の焼結の目的は全体を緻密化することにあるため、別に設けた雰囲気焼結炉などを用いてもよく、第1段階で所要の密度が得られれば第2段階は不要になることは勿論である。ここで、焼結雰囲気には水素を用いると、水素の高い熱伝導度により焼結体表面層の熱が奪われるため、被焼結物中の温度勾配形成を助長できる。20

【0027】図1(a)の装置を用いて、次のように酸化物分散型合金線材を製造した。

【0028】平均粒度2.5 μm のW粉末と CeO_2 粉末(BET値7.5 m^2/g)を0.1質量%になるように配合し、ボールミルで1時間混合した後、5トン/ cm^2 でプレス成形し、15 \times 15 \times 900 mm の成形体とした。この成形体を1250 $^{\circ}\text{C}$ の水素気流中で30分中間焼結した。ここで、中間焼結とは、プレス成形体の取り扱いを容易にするために、Wの緻密化が進行しない程度でかつ CeO_2 溶融温度以下、例えば1200 $^{\circ}\text{C}$ 程度で焼結を行うことを呼ぶ。この中間焼結体1を図1(a)で示す二重のクランプ機構2および3を有する直接通電焼結装置に装着し、水素気流中第1段階としてクランプ2を用い徐々に通電電流を増しながら2700 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、15分間保持して焼結し、焼結体を作製した。この途中、 CeO_2 が溶融移動する2300 $^{\circ}\text{C}$ に10分間保持した。この焼結体をスエージ、熱間伸線によって ϕ 0.1 mm の細線とした。30

【0029】図1(b)は、この細線の横断面における CeO_2 の分布を示す図で、横断面の金属組織を示しており、また曲線はこの細線の横断面の各位置における CeO_2 の含有量を示している。図1(b)で示すように、表層部の含有量が中心部に比べ、約15%高く、かつ含有量が中心部に移動するにつれて減少するように連続的に変化している傾斜組成を有する細線が得られた。この細線を放電加工用ワイヤーとして用い、十分な強度と加工精度、および寿命を確認した。40

【0030】（実施例2）次に、ブロックに酸化物を分散する例として、円筒状Wブロックに CeO_2 を分散させる例を実施例2として説明する。50

【0031】図2は本発明の実施例2に係る酸化物分散型合金の製造装置を示す図である。図2で示すように、円筒状の成形体1'の周囲に雰囲気加熱用発熱体4が配置され、円筒状の成形体1'の中空部を発熱体5が貫通している。この構成によって、成形体1'の内面の温度を高くして温度勾配を形成し、得られる焼結体の周囲の酸化物含有量を増加させて傾斜組成を形成させる。

【0032】この成形体は、実施例1と同様に、W粉末とCeO₂粉末を混合し、円筒状に成形する。この成形体の取り扱いを容易にするために、Wの緻密化が進行しない程度でかつCeO₂溶融温度以下、例えば1200℃程度で中間焼結してもよい。

【0033】以上、実施例1及び2では、分散させる酸化物として、CeO₂を例にして説明したが、放電加工電極、溶接電極、各種放電フィラメントなどの熱電子放出特性を利用する酸化物分散型高融点金属に用いる酸化物としては、仕事関数がたとえば3000℃程度で3.5eV程度以下であることが望ましい。このような特性のおよび、本発明の方法によって含有量の分布を制御できる酸化物として、融点が2500℃以下、のぞむらくは2000℃以下であることが望ましく、CeO₂、Y₂O₃、およびLa₂O₃が有効である、また、これらの酸化物が2種類以上含有されていても良い。これらの酸化物に関する上述の制限は厳密なものではなく、酸化物を分散するとの組み合わせで選択すればよい。

【0034】また、実施例1、2においては、基地金属の金属元素としてWのみを例示したが、その他にも金属元素としては、同類の高融点金属であるW、Mo、Ta、Nb及びそれらの合金類等を用いても、本発明の実

施例と同様の効果が得られる。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明においては、酸化物含有量に関して表層部と中心部との間で傾斜組成を有するように分散したので、表層部に熱電子放出特性などを有する成分を多く含有し、中心部はその成分による材料の脆化を最小限にすることができる酸化物分散型合金を提供することができる。

【0036】また、本発明においては、酸化物含有量に関して中心部と表層部とで傾斜組成を有するような長尺材、とくに線材やフィラメントを容易に製造することができる酸化物分散型合金の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に係る酸化物分散型合金の製造装置を概略的に示す説明図で、(a)は製造装置、(b)は製造された合金細線の横断面及びCeO₂分布を概略的に示す図である。

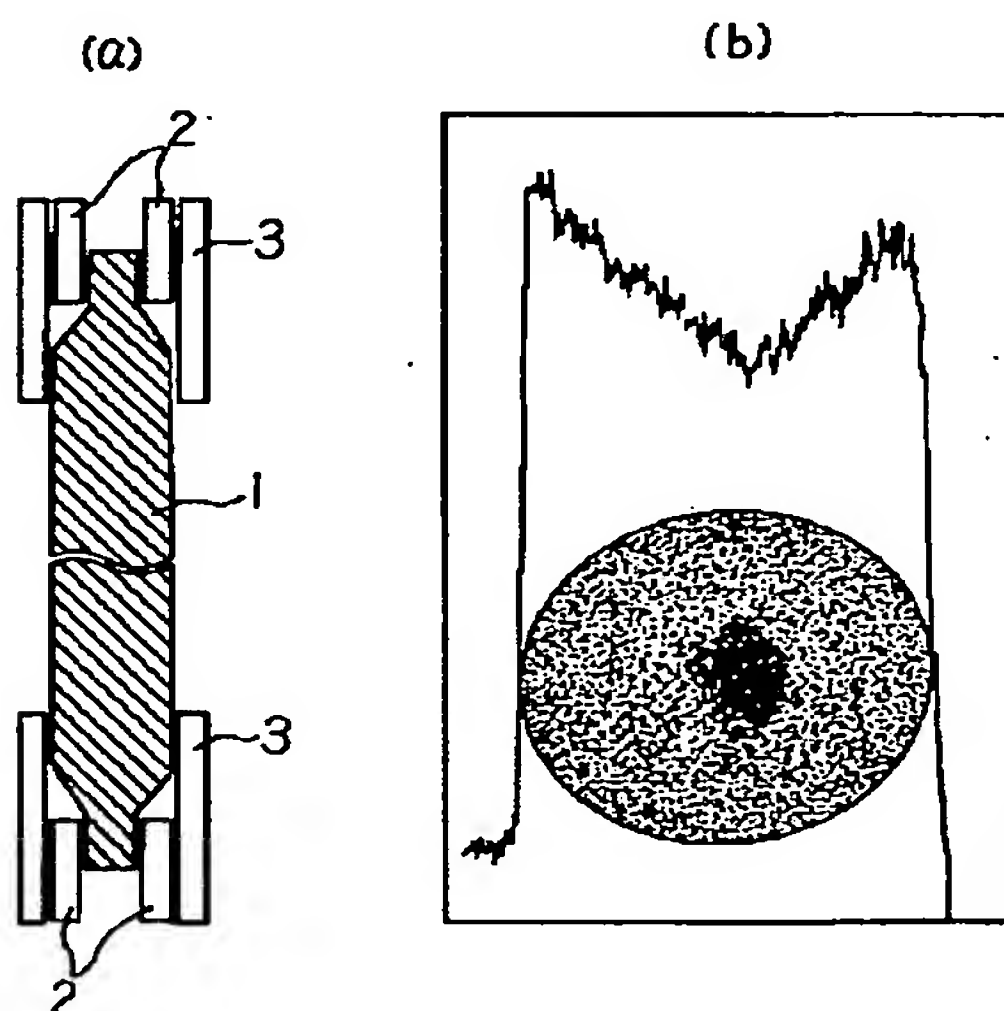
【図2】本発明の実施例2に係る酸化物分散型合金の製造装置を概略的に示す説明図である。

【図3】従来の酸化物分散型合金断面を概略的に示す図である。

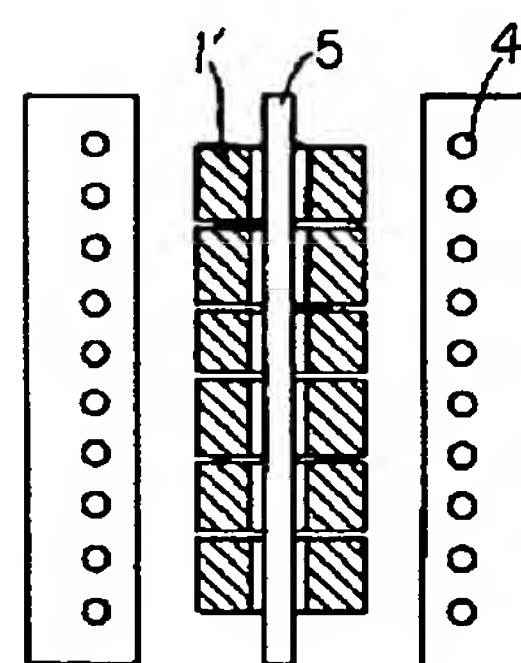
【符号の説明】

- 1, 1' 被焼結体
- 2, 3 直接通電加熱装置の電力供給用クランプ
- 4, 5 雰囲気加熱装置の発熱体
- 51 表層の酸化物含有量の多い領域
- 52 中心部の酸化物含有量の少ない領域

【図1】



【図2】



【図3】

